

**ABSTRACT**  
**DD-214213**

\*\*\* PATENT GROUP \*\*\*

-2- (WPAT)

ACCESSION NUMBER 85-032252/06

SECONDARY ACCESSION C85-013832

XRPX N85-023931

TITLE Nitrogen oxide detection in gases - by amine aerosol  
formation after heating and ultraviolet irradiation

DERWENT CLASSES E36 J04 S03 R16

PATENT ASSIGNEE (DEAK ) AKAD WISSENSCHAFT DDR

INVENTORS BORBONUS A,DOERING HR,NIETZSCHMA H,GROSSE HJ

NUMBER OF PATENTS 1

PATENT FAMILY DD-214213-A 84.10.03 (8506)

PRIORITY 83.03.23 83DD-249086

APPLICATION DETAILS 83.03.23 83DD-249086

ABSTRACT (DD-214213)

Detection of NO<sub>x</sub> in gases is effected by exposing the gas to a temp.-of 150-200 deg.C and to UV C radiation in either order, mixing the gas with a sec. amine, and measuring the concn. of the resulting aerosol.

The gas is esp. air. The amine is esp. NH<sub>4</sub>Et<sub>2</sub> and may be introduced into the gas by diffusion or permeation. The amine concn. in the gas should be at least 80 ppm. The amt. of O<sub>3</sub> formed during irradiation should be kept below the level (esp. 2 ppm) at which it would interfere with the measurements.

ADVANTAGE - The method is capable of detecting NO<sub>2</sub> down to a concn. of 5 ppt. and does not require special NH<sub>3</sub> storage bottles (cf. known appts. made by Mine Safety Appliances). (9pp Dwg.No.0/2)

AQ



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

214 213

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) G 01 N 27/66

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 01 N/ 2490 861

(22) 23.03.83

(44) 03.10.84

(71) AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR, BERLIN, DD  
(72) BORBONUS, AXEL; DOERING, HANS-RUEDIGER, DIPL.-PHYS.;  
GROSSE, HANS-JOERG, DR. RER. NAT. DIPL.-PHYS.; NIETZSCHMANN, HELGA, DD;

(54) VERFAHREN UND ANORDNUNG ZUM NACHWEIS VON STICKOXIDEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anordnung zum Nachweis von Stickoxiden im Spurenbereich und ist damit in der Umwelttechnik, der Arbeitsplatzüberwachung, der Sicherheitstechnik und der Prozeßkontrolle einsetzbar. Das Verfahren besteht darin, daß das Meßgas Temperaturen zwischen 150 und 200°C und einer UV-C-Strahlung ausgesetzt, mit sekundärem Amin vermischt und die Konzentration der entstehenden Aerosole ionisationsgasanalytisch gemessen wird. Kernstück der Anordnung ist ein Konversionsgefäß in Form eines doppelwandigen Quarzrohres mit innen angeordnetem UV-Strahler, in dem die Umsetzung der Stickoxide erfolgt, die Konzentration des gebildeten Ozons aber so niedrig bleibt, daß die dadurch bedingte Störreaktion mit dem Amin vernachlässigbar ist.

## Verfahren und Anordnung zum Nachweis von Stickoxiden

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anordnung zum Nachweis von Stickstoffdioxid bzw. Stickoxiden im Spurenbereich und ist damit in der Umwelttechnik, der Arbeitsplatzüberwachung, der Sicherheitstechnik (Havarieanzeige) und der Prozeßkontrolle einsetzbar.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Der kontinuierliche Nachweis von  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  und der Summe der Stickoxide  $\text{N}_x\text{O}_y$  ist ein wichtiges Problem der Umweltkontrolle (Immission, Emission), der Arbeitsplatzüberwachung, der Sicherheitstechnik (Havarieanzeige) und der Prozeßkontrolle. Gemäß den jeweiligen Anforderungen sind diese Verbindungen in einem Konzentrationsbereich von wenigen ppb bis zu einigen Hundert ppm in Gasen, insbesondere in Luft, kontinuierlich mit ausreichender Genauigkeit (zumeist  $\leq \pm 25\%$ ) und Spezifität nachzuweisen. Für solche Aufgaben gibt es Verfahren und Vorrichtungen, die auf den Prinzipien der Chemilumineszenz, der Photometrie, der dispersiven Infrarotspektroskopie, der Coulometrie und der Aerosolionisationsgasanalyse beruhen. So ist ein Gerät der Firma MINE SAFETY APPLIANCES, PITTSBURGH PENN. (USA) bekannt, das neben etwa 50 Schadstoffen den Nachweis von Stickstoffdioxid in Luft mit einer Nachweisgrenze von etwa 200 ppb erlaubt. Als Reagenz für die Aerosolbildung wird Ammoniak eingesetzt. Der Nachteil besteht darin, daß das Reagenz aus einer

2

speziellen Stahlflasche dosiert werden muß, wodurch eine ungünstige gerätetechnische Realisierung bedingt ist.

### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist der kontinuierliche Nachweis kleinster Konzentrationen von  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  bzw.  $\text{N}_x\text{O}_y$  in Luft.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren und eine Anordnung zu schaffen, die auf dem Prinzip der Aerosolionisationsgasanalyse beruhen und spezifisch Stickoxide in Luft mit einer hohen Empfindlichkeit erfassen.

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, daß das Meßgas Temperaturen von 150 bis 200° C und anschließend UV-C-Strahlung bzw. zuerst UV-C-Strahlung und dann den genannten Temperaturen ausgesetzt und mit sekundärem Amin vermischt und die Konzentration der entstehenden Aerosole ionisationsgasanalytisch gemessen wird. Bei entsprechender Eichung ist die Konzentration der Aerosole ein Maß für die Konzentration der entsprechenden Stickoxide. Die thermische Behandlung des Meßgases dient der Konversion von  $\text{N}_x\text{O}_y$  in  $\text{NO}$  und monomolekulares  $\text{NO}_2$ , ohne das letzteres in  $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$  zerfällt. Damit ist der Oxidationsgrad der Stickoxide thermisch fixiert. Nachfolgend wird das vorhandene  $\text{NO}$  unter der Einwirkung von UV-C-Licht (d. h. kurzwelliges Licht mit im wesentlichen 254 nm Wellenlänge) und in Gegenwart von im Meßgas (Luft) vorhandenem Sauerstoff vollständig zu  $\text{NO}_2$  oxidiert. Wird in umgekehrter Reihenfolge verfahren, dann wird aus dem  $\text{N}_x\text{O}_y$ -Gemisch durch Oxidation (UV-Bestrahlung) zunächst  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  erzeugt und das  $\text{N}_2\text{O}_4$  durch thermische Behandlung in monomolekulares  $\text{NO}_2$  gewandelt.

Die Behandlung mit UV-C-Strahlung ist so einzustellen, daß zwar die gewünschte Reaktion vollständig abläuft, andererseits aber die Ozonkonzentration so niedrig bleibt, daß die durch das Ozon mit dem Amin bewirkte Störreaktion unter den gegebenen Bedingungen vernachlässigbar ist.

Die Vermischung der Meßprobe mit dem Amin kann unmittelbar nach der thermischen Behandlung bzw. der UV-Bestrahlung in einer dafür vorgesehenen Reaktionszone erfolgen. Es ist aber auch möglich, das Amin direkt in die Ionisationskammer zu dosieren (z. B. mittels Diffusion oder Permeation), damit dort die Aerosolbildung erfolgt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Aminkonzentration 80 ppm nicht unterschreitet. Die Verwendung von sekundärem Amin, z. B. von Diäthylamin, führt zur Bildung von Aerosolen, die wesentlich besser detektabel sind als die bei Einsatz von primären Aminen oder Ammoniak entstehenden. Außerdem ist die Ausbeute der Aerosolbildung höher.

Eventuell natürlich vorkommende Aerosole im Meßgas werden vor der thermischen Behandlung bzw. der UV-Bestrahlung entfernt - z. B. mittels geeigneter Aerosolfilter.

Das Verfahren ist prinzipiell auch auf andere Meßgase als Luft anwendbar. Dann ist jedoch darauf zu achten, daß die Sauerstoffkonzentration ausreichend groß ist. U. U. ist Sauerstoff zuzusetzen.

Die Anordnung zum Nachweis von Stickoxiden besteht aus einem speziellen Reaktionsgefäß für die Konversion der Stickoxide, einem elektrisch beheizten Ofen, einer Ionisationskammer mit eingebauter Strahlungsquelle sowie den erforderlichen Einrichtungen für Erzeugung, Filterung und Messung des Meßgasstromes und den Baugruppen für die Meßwerterzeugung, -verarbeitung und -anzeige. Kernstück der Anordnung ist das Konversionsgefäß. Es ist so aufgebaut, daß eine möglichst große Ausbeute der eingestrahlten UV-Energie garantiert ist und eine vollständige Umsetzung der Stickoxide erfolgt, die Ozonkonzentration aber so niedrig bleibt, daß die durch das Ozon mit dem Amin bedingte Störreaktion vernachlässigbar ist. Als gut geeignet hat sich ein doppelwandiges Quarzrohr erwiesen, in dessen Mitte sich ein stabförmiger, eng an das Quarzgefäß angepaßter UV-Strahler befindet. Das Durchflußvolumen ist den jeweiligen konkreten Bedingungen anzupassen (Bestrahlungsstärke des UV-Strahlers, Gasstrom, zulässige Ozonkonzentration).

Die Anordnung kann durch vorgeschaltete Aerosolfilter und Gasstromteilter ergänzt werden. Mit Hilfe der letzteren (z. B. bekannte Kapillarsysteme) kann der Meßbereich wesentlich erweitert werden.

Die Vorteile der Erfindung bestehen darin, daß die Nachweisgrenze für  $\text{NO}_2$  auf besser als 5 ppb verbessert wird und die übrigen Stickoxide quantitativ in  $\text{NO}_2$  überführt werden können. Dabei ist ein kontinuierlicher Meßbetrieb möglich.

### Ausführungsbeispiel

Figur 1 zeigt das Prinzipschema einer erfindungsgemäßen Anordnung und Figur 2 den Schnitt durch ein Konversionsgefäß.

Die Anordnung besteht aus einem Aerosolfilter 1, einem Umschalthahn 2, einem Nullpunktfilter 3, einem Konversionsgefäß 4, einem Selektivfilter 5, einem Ofen 6, einer Ionisationskammer mit eingebauter Strahlenquelle 7, einer Dosiervorrichtung 8, einem Filter 9, einem Strömungsmesser 10, einem Nadelventil 11 und einer Pumpe 12 sowie den erforderlichen den Meßwert bildenden, verarbeitenden und anzeigenden Baugruppen (Arbeitswiderstand, Impedanzwandler, Anzeigeinstrument bzw. Schreiber), die im Bild nicht gezeigt sind und sich an die Ionisationskammer anschließen.

Die beschriebene Anordnung funktioniert wie folgt:

Die zu analysierende Luft gelangt am Eingang E über das Aerosolfilter 1, das in der Probe vorhandene natürliche Aerosole entfernt, zum Hahn 2, mit dem die Meßregime "Nullpunkt" und "Messen" gewählt werden können. Der Gasstrom wird in Abhängigkeit von der Stellung des Hahnes 2 entweder direkt oder über das Nullpunktfilter 3 in das UV-bestrahlte Konversionsgefäß 4 geleitet, in dem die Konversion von  $\text{N}_x\text{O}_y$  zu  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{N}_2\text{O}_4$  erfolgt. Bei  $\text{NO}_2$ -Betrieb erfolgt keine UV-Bestrahlung des Gefäßes 4, so daß der  $\text{NO}$ -Anteil eines  $\text{N}_x\text{O}_y$ -Gemisches nicht oxidiert und folglich auch nicht detektiert wird. Ein dem Gefäß 4 nachgeschaltetes Selektivfilter 5 entfernt dabei evtl. auftretende Störkomponenten (z. B. Schwefeltrioxid durch Reaktion mit Cr-IV-Verbindungen). Im Ofen 6 wird  $\text{N}_2\text{O}_4$  in monomolekulares  $\text{NO}_2$  gewandelt, das dann in die Ionisationskammer 7 mit eingebauter Strahlenquelle (z. B. gemäß DD-WP 140 688) gelangt. In der Ionisationskammer 7 bildet  $\text{NO}_2$  mit dem aus der thermostatierten Dosiervorrichtung 8 durch Diffusion oder Permeation ebenfalls in die Ionisationskammer 7 gelangenden Amin ein

Aerosol, wodurch eine Ionisationsstromverminderung eintritt, die ein Maß für die  $\text{NO}_2$ - bzw.  $\text{N}_x\text{O}_y$ -Konzentration ist. Die in der Kammer 7 entstehenden Reaktionsprodukte und überschüssiges Reagenz werden durch das Filter 9 aus dem Gasstrom entfernt, der mit der Pumpe 12 erzeugt, mit dem Nadelventil 11 eingestellt und dem Strömungsmesser 10 angezeigt wird.

Das Konversionsgefäß 4 stellt ein doppelwandiges Quarzrohr 14 mit einem inneren Durchmesser von 20 mm und einem äußeren Durchmesser von 24 mm sowie einer Länge von 200 mm dar. Im Inneren befindet sich ein stabförmiger Quecksilberdampfniederdruckstrahler 13 mit einer Bestrahlungsstärke von  $45 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  und einer hauptsächlichlichen Emission bei 254 nm. Gaseinlaß und -auslaß sind so angeordnet, daß das Meßgas durch den äußeren Mantel des Gefäßes 14 strömt. Unter diesen Bedingungen bleibt die Ozonkonzentration unterhalb 25 ppm, so daß die Reaktion mit dem Amin in der Ionisationskammer nur zu vernachlässigbaren Störungen führt.

Durch Kopplung mit bekannten Gasstromteilersystemen kann der Meßbereich wesentlich erweitert werden, so daß mit der beschriebenen Anordnung  $\text{NO}_2$ - bzw.  $\text{N}_x\text{O}_y$ -Konzentrationen in Luft von 5 ppb bis 260 ppm erfaßt werden können.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zum Nachweis von Stickoxiden mittels Aerosol-ionisationsgasanalyse, dadurch gekennzeichnet, daß das Meßgas Temperaturen zwischen 150 und 200° C und anschließend UV-C-Strahlung bzw. erst der UV-C-Strahlung und dann den genannten Temperaturen ausgesetzt, mit sekundärem Amin vermischt und die Konzentration der entstehenden Aerosole gemessen wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als sekundäres Amin Diäthylamin verwendet wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminkonzentration in der Reaktionszone mindestens 50 ppm beträgt.
4. Verfahren nach Punkt 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Dosierung des Amins in die Reaktionszone durch Diffusion oder Permeation erfolgt.
5. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des bei der UV-Bestrahlung entstehenden Ozons so niedrig gehalten wird, daß sein Einfluß auf die Messung vernachlässigbar ist.
6. Verfahren nach Punkt 1 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Ozonkonzentration in der Reaktionszone 25 ppm nicht übersteigt.
7. Anordnung zum Nachweis von Stickoxiden mittels Aerosol-ionisationsgasanalyse, enthaltend eine Ionisationskammer mit eingebauter Strahlungsquelle mit den erforderlichen, den Meßwert bildenden, verarbeitenden und anzeigenden Baugruppen, eine Dosiervorrichtung für sekundäres Amin, eine Pumpe, ein Ventil und einen Strömungsmesser, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Ionisationskammer ein Konversionsgefäß in Form eines doppelwandigen Quarzrohres mit



8. Anordnung nach Punkt 7, dadurch gekennzeichnet, daß am Eingang der Anordnung ein Aerosolfilter sich befindet.
9. Anordnung nach Punkt 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einem Gasstromteilersystem ausgerüstet ist.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

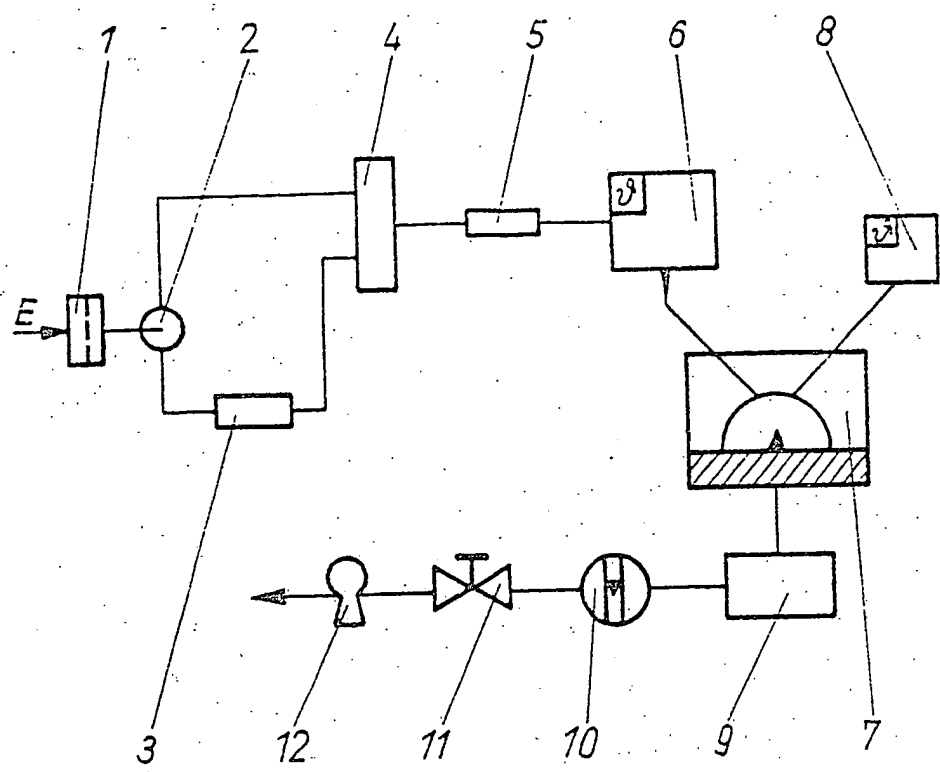


Fig. 1

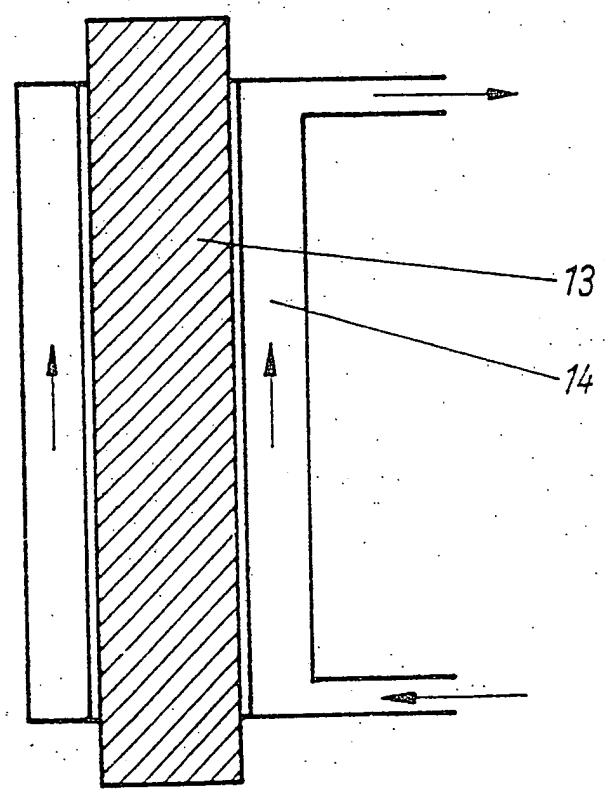


Fig. 2